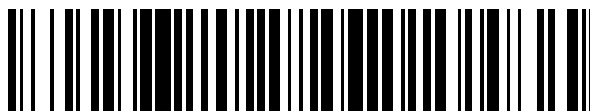


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 139**

51 Int. Cl.:

H01L 31/048 (2014.01)

B32B 27/08 (2006.01)

C08G 81/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2012 PCT/FR2012/050082**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO2012107654**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2012 E 12705328 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2673809**

54 Título: **Película bi-capas de un módulo fotovoltaico**

30 Prioridad:

11.02.2011 FR 1151111

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2017

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**BIZET, STÉPHANE;
DEVISME, SAMUEL;
FINE, THOMAS;
JOUSSET, DOMINIQUE;
O'BRIEN, GREGORY y
LEFEBVRE, AMY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 139 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película bi-capas de un módulo fotovoltaico

Dominio de la invención

5 La invención tiene por objeto una película bi-capas (encapsulante – “backsheet” (lámina posterior)) para módulos fotovoltaicos, que presenta propiedades óptimas para esta aplicación. La presente invención se refiere igualmente a un módulo fotovoltaico que comprende, además de dicha película bi-capas y de una eventual capa suplementaria, una capa adyacente que forma la “frontsheet” (lámina delantera), más generalmente las tres capas sucesivas denominadas lámina delantera, encapsulante y “backsheet” (lámina posterior).

10 El calentamiento climático, ligado a los gases de efecto invernadero producidos por las energías fósiles, ha llevado al desarrollo de soluciones energéticas alternativas que no emiten tales gases durante su funcionamiento, como por ejemplo los módulos fotovoltaicos. Un módulo fotovoltaico comprende una “pila fotovoltaica”, siendo capaz esta pila de transformar la energía luminosa en electricidad.

Existen numerosos tipos de estructuras de paneles fotovoltaicos.

15 En la figura 1 se ha representado una pila fotovoltaica clásica; esta pila fotovoltaica 10 comprende células 12, una célula contiene un captador fotovoltaico 14, generalmente a base de silicio tratado con objeto de obtener propiedades fotoeléctricas, en contacto con colectores de electrones 16 colocados por encima (colectores superiores) y por debajo (colectores inferiores) del captador fotovoltaico. Los colectores 16 superiores de una célula se unen a los colectores 16 inferiores de otra célula 12 por las barras conductoras 18, constituidas generalmente por una aleación de metales. Todas estas células 12 están conectadas entre sí, en serie o en paralelo, para formar la pila fotovoltaica 10. Cuando la pila fotovoltaica 10 se coloca bajo una fuente luminosa, libera una corriente eléctrica continua que puede ser recuperada en los bornes 19 de la pila 10.

20 En referencia a la figura 2, el módulo fotovoltaico 20 comprende la pila fotovoltaica 10 de la figura 1 envuelta en un “encapsulante”, estando constituido éste por una parte superior y una parte inferior. Una capa protectora superior 24 (conocida en inglés bajo el término “frontsheet”, utilizada en lo que sigue) y una capa protectora 26 en el dorso del módulo (conocida en inglés bajo el término “backsheet”, igualmente utilizada en lo que sigue) están dispuestas de una y otra parte de la pila encapsulada.

La protección frente a impactos y a la humedad de la pila fotovoltaica 10 está asegurada por la capa protectora superior 24, generalmente de vidrio.

30 La “backsheet” 26 contribuye a la protección contra la humedad del módulo fotovoltaico 20 y al aislamiento eléctrico de las células 12 para evitar todo contacto con el entorno exterior.

35 El encapsulante 22 debe adoptar perfectamente la forma del espacio existente entre la pila fotovoltaica 10 y las capas protectoras 24 y 26 con objeto de evitar la presencia de aire, lo que limitaría el rendimiento del módulo fotovoltaico. El encapsulante 22 debe impedir igualmente el contacto de las células 12 con el agua y el oxígeno del aire, con objeto de limitar la corrosión. La parte superior del encapsulante 22 está comprendida entre la pila 10 y la capa protectora superior 24. La parte inferior del encapsulante 22 está comprendida entre la pila 10 y el “backsheet” 26.

En presencia de radiación solar, se produce un calentamiento en el interior del módulo solar y se pueden alcanzar temperaturas de 80°C (o más), lo que requiere que las capas estén perfectamente unidas unas a las otras durante la vida útil del módulo.

40 Estado de la técnica

Actualmente, para fabricar un módulo fotovoltaico se realizan separadamente las tres capas de unión del conjunto, a saber, sucesivamente el “frontsheet”, el encapsulante y el “backsheet”. Estas capas se asocian durante la etapa de fabricación del módulo, lo que se hace con más frecuencia por un procedimiento de laminación en vacío.

45 Para promover la adhesión entre las capas, especialmente entre el “backsheet” y el encapsulante, se utilizan ya sea técnicas “químicas” añadiendo un aglomerante entre las dos capas o promotores de adhesión específicos, ya sea por técnicas físicas de tratamiento de superficie tal como un tratamiento por efecto corona o plasma.

50 Estos dos métodos no son satisfactorios puesto que, además de unos costes adicionales no despreciables (material, útiles específicos, tiempo de ejecución), comprenden una operación a veces compleja para un resultado frecuentemente decepcionante. Además, los tratamientos físicos de superficie no son estables en el tiempo y requieren tomar precauciones de almacenamiento y manipulación.

Además, el encapsulante es un material que debe permitir la incorporación de células fotovoltaicas en el momento del ensamblaje de las tres capas (“frontsheet”, encapsulante y “backsheet”) del módulo. Existen dos tipos principales

de encapsulantes: los termoplásticos y los reticulables. En los dos casos, el encapsulante se funde durante la etapa de laminación del módulo fotovoltaico con objeto de revestir las capas activas.

Además de la manipulación de numerosas películas, este tipo de procedimiento de fabricación del módulo fotovoltaico presenta inconvenientes ligados a la contracción de la película de encapsulante. En efecto, es conocido que las películas del encapsulante presentan una contracción que puede alcanzar hasta el 10% en la mayoría de los casos, incluso a veces hasta el 50%. Esta contracción puede llevar a defectos en el módulo fotovoltaico tales como burbujas de aire, pliegues, ampollas, defectos de recubrimiento en los bordes o rupturas de los conectores entre células. Todos estos defectos son el origen de sorpresas durante la fabricación de los módulos o pueden disminuir su vida útil y su eficacia. En efecto, las burbujas de aire en el encapsulante pueden ser el origen de puntos de corrosión que disminuyen considerablemente el ciclo de vida, así como la eficacia del módulo fotovoltaico. El fenómeno de la contracción provoca en el seno del encapsulante tensiones que pueden romper una o varias células fotovoltaicas y provocar, en particular por el hecho de que estas estén montadas en serie, un deterioro irremediable de las propiedades de funcionamiento del módulo fotovoltaico.

Para limitar estos problemas, los fabricantes de películas del encapsulante están obligados a utilizar un procedimiento de extrusión que comprende una etapa de recocido posterior para limitar esta contracción en detrimento de la velocidad de extrusión y, por consiguiente, del coste de las películas.

Breve descripción de la invención

La presente invención pretende remediar los problemas de los encapsulantes de módulos fotovoltaicos de la técnica anterior proponiendo una película bi-capas realizado en una operación única y que comprende la capa de encapsulante y la capa "backsheet".

La firma solicitante ha comprobado, después de diversas experiencias y manipulaciones, que solo una estructura particular podía presentar resultados óptimos que permitieran paliar los problemas ligados, por una parte, al procedimiento de fabricación de un módulo y, por otra parte, los defectos intrínsecos de la asociación de las capas encapsulante – "backsheet".

Así, la presente invención se refiere a una película termoplástica bi-capas de un módulo fotovoltaico, que comprende dos capas de las cuales una capa forma el encapsulante y la otra capa forma el "backsheet", presentando el conjunto encapsulante-backsheet un espesor superior a 100 µm (micra), caracterizado porque:

a) el encapsulante se compone de una capa que comprende:

- de 0% a 100% de una o varias poliolefinas que contienen un polietileno seleccionado entre un copolímero de etileno-alfaolefina cuya densidad está comprendida entre 0,865 y 0,91 (norma ASTM D 1505) o un copolímero de etileno-(meta)acrilatos de alquilo-anhídrido;
- de 0% a 100% de un polímero injertado de poliamida que comprende un tronco de poliolefina, que representa de 50% a 95% en masa del polímero injertado de poliamida, que contiene un radical de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa de 5% a 50% en masa de dicho polímero injertado de poliamida, en el cual:
 - el injerto de poliamida está unido al tronco de poliolefina por el radical del monómero insaturado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo amina y/o al menos un extremo ácido carboxílico,
 - el radical del monómero insaturado (X) se fija al tronco por injerto o copolimerización.
- el tronco de poliolefina y el injerto de poliamida se seleccionan para que dicho polímero injertado de poliamida presente una temperatura de fluidez superior o igual a 75°C e inferior o igual 160°C, definiéndose esta temperatura de fluidez como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y del tronco de poliolefina;

b) el "backsheet" comprende una capa formada por un polímero injertado de poliamida que comprende un tronco de poliolefina, que representa de 50% a 95% en masa del polímero injertado de poliamida, que contiene un radical de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa de 5% a 50% en masa de dicho polímero injertado de poliamida, en el cual:

- el injerto de poliamida está unido al tronco de poliolefina por el radical del monómero insaturado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo amina y/o al menos un extremo ácido carboxílico,
- el radical del monómero insaturado (X) se fija al tronco por injerto o copolimerización,

- el tronco de poliolefina y el injerto de poliamida se seleccionan para que dicho polímero injertado de poliamida presente una temperatura de fluidez superior a 160°C, definiéndose esta temperatura de fluidez como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y del tronco de poliolefina.

5 Otras características ventajosas de la invención se indican a continuación:

- los susodichos polímeros injertados del encapsulante y del "backsheet" están nanoestructurados;
- la masa molar en número de dichos injertos de poliamida de los susodichos polímeros injertados del encapsulante y del "backsheet" está comprendida en el intervalo que va de 1000 a 5000 g/mol, comprendidos preferentemente en el intervalo que va de 2000 a 3000 g.mol⁻¹;

10 - para los susodichos polímeros injertados del encapsulante y del "backsheet" el número de monómeros (X) fijados sobre el tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 10;

- el al menos un injerto de poliamida del polímero injertado del encapsulante comprende al menos una copoliamida;

15 - el tronco de poliolefina del polímero injertado del encapsulante no tiene una temperatura de fusión o tiene una temperatura de fusión inferior a 110°C;

- el homopolímero de etileno de la poliolefina del encapsulante es un polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), ventajosamente un PEBDL obtenido por catálisis con metaloceno;

20 - el copolímero de polietileno de la poliolefina del encapsulante se selecciona entre un copolímero de etileno-alfaolefina cuya densidad está comprendida entre 0,865 y 0,91 (norma ASTM D 1505), un copolímero de etileno-(meta)acrilatos de alquilo-anhídrido;

- el "backsheet" comprende, además, una capa formada por un polímero fluorado constituido por un homopolímero de vinilideno difluorado o un copolímero de vinilideno difluorado, y por al menos otro monómero fluorado;

25 - la capa que forma el "backsheet" comprende cargas seleccionadas, por ejemplo, entre sílice, alúmina, carbonatos de calcio, nanotubos de carbono, fibras de vidrio o también arcillas modificadas o no modificadas que se mezclan a escala nanométrica;

- la capa que forma el encapsulante comprende promotores de adhesión que consisten en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalino o mineral y más preferentemente semi-mineral semi-orgánico;

30 - el "backsheet" se compone únicamente de dos capas y el encapsulante de una capa única;

La invención se refiere a la utilización de la película tal como se ha descrito anteriormente en un módulo fotovoltaico;

Por último, la invención se refiere también a un módulo fotovoltaico que presenta al menos una capa que forma un encapsulante que comprende una pila fotovoltaica apta para generar energía eléctrica, y una capa que forma el "backsheet", constituyendo estas dos capas la película tal como se ha descrito anteriormente.

35 Descripción de las figuras anexas

La descripción siguiente se da únicamente a título ilustrativo y no limitativo en referencia a las figuras anexas, en las cuales:

40 La figura 1, ya descrita, representa un ejemplo de pila fotovoltaica, siendo las partes (a) y (b) vistas de $\frac{3}{4}$, en donde la parte (a) muestra una célula antes de la conexión y la parte (b) una vista después de la conexión de 2 células; la parte (c) es una vista en planta de una pila fotovoltaica completa.

La figura 2, ya descrita, representa un corte transversal de un módulo fotovoltaico, en donde el captador fotovoltaico "clásico" está encapsulado por una película de encapsulante superior y una película de encapsulante inferior.

Descripción detallada de la invención

Encapsulante:

45 En lo que concierne primeramente al encapsulante, éste consiste aquí en una capa que es, a elección, la poliolefina ya indicada o el polímero injertado antes mencionado. Así, éste se describe a continuación primero por lo que se entiende por la definición de la poliolefina, después por la definición relativa al polímero injertado.

Se trata pues de la poliolefina que contiene un polietileno seleccionado entre un homopolímero de etileno o de un copolímero que comprende al menos 50% en moles de etileno y uno o varios comonómeros.

A continuación, interesa la definición de uno o varios comonómeros. Así, tratándose del comonómero, se pueden citar:

- 5 - las alfa-olefinas, ventajosamente aquellas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. Estas alfa-olefinas se pueden utilizar solas o en mezcla de dos o más de dos. Como ejemplos de α -olefinas se pueden citar etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1 hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. Preferentemente, los polietilenos comprenden una o varias alfa-olefinas que comprenden 3 a 8 carbonos, con una tasa de etileno superior a 50%. Los copolímeros de etileno-alfa olefinas se obtienen clásicamente por procedimientos conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, por polimerización Ziegler-Natta con metaloceno o un compuesto organometálico, como se describe en el documento WO 2008036707. La densidad de estos polímeros medida según la norma ASTM D 1505 puede ser de 0,860 a 0,96, ventajosamente de 0,860 a 0,920. Muy preferentemente, el polietileno (A) o (A1) es un polietileno de baja densidad lineal (PEBDL);
- 10 - los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo agrupados bajo el término (meta)acrilatos de alquilo. Las cadenas de alquilo de estos (meta)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Como cadenas de alquilo se pueden citar metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo. Se prefieren los (meta)acrilatos de metilo, etilo y butilo como ésteres de ácido carboxílico insaturados, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, los (meta)acrilatos de alquilo, pudiendo tener los alquilos hasta 24 átomos de carbono, ejemplos de acrilato o metacrilato de alquilo son especialmente el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo. Los copolímeros de etileno-ésteres de ácidos carboxílicos se obtienen clásicamente por procedimientos conocidos por el experto en la materia, tales como, por ejemplo, el procedimiento de alta presión en autoclave o tubular.
- 20 - los ésteres vinílicos de ácido carboxílico. Como ejemplos de ésteres vinílicos de ácido carboxílico se pueden citar el acetato de vinilo, el versatato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo o el maleato de vinilo. Se prefiere el acetato de vinilo como éster vinílico de ácido carboxílico.
- 25 - los dienos tales como, por ejemplo, el 1,4-hexadieno.

La poliolefina puede comprender también un monómero funcional adicional seleccionado entre los anhídridos de ácido carboxílico insaturado, los anhídridos de ácido dicarboxílico insaturado, los ácidos carboxílicos insaturados y los epóxidos insaturados. Como monómero insaturado comprendido en el tronco de poliolefina, se trata de:

- 35 - los epóxidos insaturados son, por ejemplo, los ésteres y éteres alifáticos de glicidilo tales como alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el maleato y el itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo. Estos son también, por ejemplo, los ésteres y éteres alicíclicos de glicidilo tales como el 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidil carboxilato, el ciclohexeno-4-glicidil-carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y el endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato. Como epóxido insaturado se prefiere utilizar el metacrilato de glicidilo.
- 40 - los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, por ejemplo, el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos.
- 45 - los anhídridos de ácido carboxílico o de ácido dicarboxílico se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maléico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se prefiere utilizar como anhídrido el anhídrido maleico.

Si se trata del polímero injertado (del encapsulante) antes mencionado, se utilizará igualmente preferentemente 15 a 30% en masa de injertos de poliamida y un número de monómeros (X) comprendido entre 1,3 y 10.

- 50 La temperatura de fluidez del polímero injertado de poliamida se define como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea de los injertos de poliamida y del tronco de poliolefina. El tronco y los injertos se seleccionan para que la temperatura de fluidez del polímero injertado de poliamida sea superior o igual a 75°C e inferior o igual a 160°C.

- 55 Si se trata del tronco de poliolefina relativa a la parte de corteza, es un polímero que comprende como monómero una α -olefina. Igualmente, lo siguiente se entiende igualmente en relación a la parte de corazón del encapsulante cuando el comonómero del copolímero es una alfa-olefina.

Se prefieren las α -olefinas que tienen 2 a 30 átomos de carbono.

Como ejemplos de α -olefinas se pueden citar etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1 hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno.

- 5 Igualmente, se pueden citar las ciclo-olefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como el ciclopentano, el ciclohepteno, el norborneno, el 5-metil-2-norborneno el tetraciclododeceno y el 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno, di- y poli-olefinas tales como el butadieno, el isopreno, el 4-metil-1,3-pentadieno, el 1,4-pentadieno, el 1,5-hexadieno, el 1,3-hexadieno, el 1,3-octadieno, el 1,4-octadieno, el 1,5-octadieno, el 1,6-octadieno, el etilidennorborneno, el vinil norborneno, el dicitlopentadieno, el 7-metil-1,6-octadieno, el 4-etilidien-8-metil-1,7-nonadieno y el 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; los compuestos vinílicos aromáticos tales como el mono- o los poli- alquilestirenos (que comprenden el estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno) y los derivados que comprenden grupos funcionales tales como el metoxiestireno, el etoxiestireno, el ácido benzoico vinílico, el benzoato de metil vinilo, el acetato de metil vinilo, el hidroxiestireno, el o-cloroestireno, el p-cloroestireno, el di-vinil benceno, el 3-fenilpropeno, el 4-fenilpropeno, el α -metilestireno, el cloruro de vinilo, el 1,2-difluoroetileno, el 1,2-dicloroetileno, el tetrafluoroetileno y el 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

15 En el marco de la presente invención el término α -olefina comprende igualmente el estireno. Como α -olefina se prefiere el propileno y muy especialmente el etileno.

20 Esta poliolefina puede ser un homopolímero cuando en la cadena polimérica se polimeriza una sola α -olefina. Como ejemplos se puede citar el polietileno (PE) o el polipropileno (PP).

Esta poliolefina puede ser también un copolímero cuando al menos dos comonómeros se copolimerizan en la cadena polimérica, siendo uno de los dos comonómeros, el denominado "primer comonómero", una α -olefina, y el otro comonómero, denominado "segundo comonómero" es un monómero capaz de polimerizar con el primer monómero.

25 Como ejemplo de segundo comonómero, se pueden citar:

- una de las α -olefinas ya citadas, siendo ésta diferente del primero comonómero de α -olefina,
- los dienos tales como, por ejemplo, el 1,4-hexadieno, el etilideno norborneno, el butadieno
- Los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo reagrupados bajo el término (meta)acrilatos de alquilos. Las cadenas alquílicas de estos (meta)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Como cadenas alquílicas se pueden citar el metilo, el etilo, el propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo. Como ésteres de ácidos carboxílicos insaturados se prefieren los (meta)acrilatos de metilo, etilo y butilo.
- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. Como ejemplos de ésteres vinílicos de ácido carboxílico se pueden citar el acetato de vinilo, el versatato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo o el maleato de vinilo. Como éster vinílico de ácido carboxílico se prefiere el acetato de vinilo.

40 Ventajosamente, el tronco de poliolefina comprende al menos 50% en moles del primer comonómero; su densidad puede estar comprendida ventajosamente entre 0,91 y 0,96.

Los troncos de poliolefinas preferidas están constituidos por un copolímero de etileno-(meta)acrilato de alquilo. Utilizando este tronco de poliolefina se obtiene un excelente comportamiento frente al envejecimiento, a la luz y a la temperatura.

45 No se saldría del marco de la invención si diferentes "segundos comonómeros" estuvieran copolimerizados en el tronco de poliolefina.

Según la presente invención, el tronco de poliolefina contiene al menos un radical de monómero insaturado (X) que puede reaccionar con una función ácida y/o amina del injerto de poliamida por una reacción de condensación. Según la definición de la invención, el monómero insaturado (X) no es un "segundo comonómero".

Como monómero insaturado (X) comprendido en el tronco de poliolefina, se pueden citar:

- 50
- los epóxidos insaturados. Entre éstos están por ejemplo los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como el alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el maleato e itaconato de glicidilo, el acrilato y el metacrilato de glicidilo. Estos son también, por ejemplo, los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como el 2-ciclohexeno-1-

glicidiléter, el ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, el ciclohexeno-4-glicidiléter carboxilato, el 5-norborneno-2-metil-2-glicidil carboxilato y el endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil carboxilato. Como epóxido insaturado se prefiere utilizar el metacrilato de glicidilo.

- 5
- los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, por ejemplo, el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos.
 - los anhídridos de ácido carboxílico. Se pueden seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se prefiere utilizar como anhídrido el anhídrido maleico.

10 El monómero insaturado (X) se selecciona preferentemente entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado. En particular, para realizar la condensación del injerto de poliamida con el tronco de poliolefina, en el caso en que el extremo reactivo del injerto de poliamida sea una función ácido carboxílico, el monómero insaturado (X) es preferentemente un epóxido insaturado. En el caso en que el extremo reactivo del injerto de poliamida sea una función amina, el monómero insaturado (X) es ventajosamente un epóxido insaturado y
15 preferentemente un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

Según una versión ventajosa de la invención, el número preferido de monómeros insaturados (X) fijados por término medio en el tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o preferentemente inferior o igual a 10.

20 Así, si (X) es el anhídrido maleico y la masa molar en número de la poliolefina es 15.000 g/mol, se ha encontrado que esto correspondía a una proporción de anhídrido de al menos 0,8% en masa del conjunto del tronco de olefina y a lo sumo 6,5. Estos valores asociados a la masa de los injertos de poliamida determinan la proporción de poliamida y de tronco en el polímero injertado de poliamida.

25 El tronco de poliolefina que contiene el radical del monómero insaturado (X) se obtiene por polimerización de los monómeros (primer comonómero, segundo comonómero eventual y eventualmente el monómero insaturado (X)). Esta polimerización se puede realizar por un procedimiento por radicales a elevada presión o por un procedimiento en solución, en un reactor autoclave o tubular, siendo bien conocidos estos procedimientos y reactores por el experto en la materia. Cuando el monómero insaturado (X) no está copolimerizado en el tronco de poliolefina, está injertado en el tronco de poliolefina. El injerto es igualmente una operación en sí conocida. La composición estaría conforme con la invención si varios monómeros funcionales (X) diferentes estuvieran copolimerizados y/o injertados en el tronco de poliolefina.

30 Según los tipos y proporciones de monómeros, el tronco de poliolefina puede ser semicristalino o amorfo. En el caso de poliolefinas amorfas, solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el de poliolefinas semicristalinas se observan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior). Bastará que el experto en la materia seleccione las proporciones de monómero y las masas moleculares del tronco de poliolefina para poder obtener fácilmente los valores deseados de la temperatura de transición vítrea, eventualmente de la temperatura de fusión, así como de la viscosidad del tronco de poliolefina.
35

De modo preferido, la poliolefina tiene un Melt Flow Index (MFI) (índice de fluidez de la fusión) comprendido entre 3 y 400 g/10 min (190°C, 2,16 kg, ASTM D 1238).

Los injertos de poliamida pueden ser, ya sea poliamidas, ya sea copoliamidas.

40 Se indican especialmente por la expresión "injertos de poliamidas" las homopoliamidas alifáticas que resultan de la policondensación:

- de una lactama,
- o de un ácido alfa,omega-aminocarboxílico alifático,
- o de una diamina alifática y un ácido dioico alifático.

A modo de ejemplos de lactama, se pueden citar la caprolactama, la oenantolactama y la laurilactama.

45 A modo de ejemplos de ácido alfa,omega-aminocarboxílico alifático, se pueden citar el ácido aminocaproico, el ácido amino-7-heptanoico, el ácido amino-11-undecanoico y el ácido amino-12-dodecanoico.

A modo de ejemplos de diaminas alifáticas, se pueden citar la hexa-metilendiamina, la dodecametilendiamina y la trimetilhexametildiamina.

50 A modo de ejemplos de ácidos dioicos alifáticos, se pueden citar los ácidos adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

Entre las homopoliamidas alifáticas, se pueden citar por ejemplo y de forma no limitativa, las poliamidas siguientes: la policaprolactama (PA6); la poliundecanamida (PA11, comercializada por ARKEMA bajo la marca Rilsan®; la polilaurilactama (PA12, igualmente comercializada por ARKEMA bajo la marca Rilsan®; la polibutilen adipamida (PA4.6); la polihexametilen adipamida (PA 6.6); la polihexametilen azelamida (PA6.9); la polihexametilen sebazamida (PA-6.10); la polihexametilen dodecanamida (PA6.12); la polidecametilen dodecanamida (PA10.12); la polidecametilen sebazanamida (PA10.10) y la polidodecametilen dodecanamida (PA12.12).

5

Se indican igualmente por la expresión "poliamidas semi-cristalinas" las homopoliamidas cicloalifáticas.

Se pueden citar especialmente las homopoliamidas cicloalifáticas que resultan de la condensación de una diamina cicloalifática y un ácido dioico alifático.

10 Como ejemplos de diaminas cicloalifáticas se puede citar la 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), también denominada para-bis(aminociclo-hexil)metano o PACM, la 2,2'-dimetil-4,4'-metilen-bis(ciclo-hexil-amina) también denominada bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano o BMACM.

15

Así, entre las homopoliamidas cicloalifáticas, se pueden citar las poliamidas PACM.12, resultantes de la condensación de PACM con el ácido dioico de C12, Las BMACM.10 y BMACM.12 resultantes de la condensación de la BMACM con, respectivamente, los ácidos dioicos alifáticos de C10 y de C12.

Se indican igualmente por la expresión "injertos de poliamida" las homopoliamidas semi- aromáticas que resultan de la condensación:

20

- de una diamina alifática y de un ácido dioico aromático, tal como el ácido tereftálico (T) y el ácido isoftálico (I). Las poliamidas obtenidas se denominan entonces corrientemente "poliftalamidas" o PPA;
- de una diamina aromática tal como la xililendiamina y, más particularmente, la metaxililendiamina (MXD) y de un ácido dioico alifático.

Así, y de manera no limitativa, se pueden citar las poliamidas 6.T, 6.I, MXD.6 o también MXD.10.

25

Los injertos de poliamida que entran en juego en la composición según la invención son preferentemente copoliamidas. Estas resultan de la policondensación de al menos dos de los grupos de monómeros enunciados anteriormente para la obtención de homopoliamidas. El término "monómero" en la presente descripción de las copoliamidas se debe tomar en el sentido de una "unidad repetitiva". En efecto, es particular el caso en que una unidad repetitiva del PA está constituida por la asociación de un ácido dioico con una diamina. Se considera que es la asociación de una diamina y de un ácido dioico, es decir el par diamina-ácido dioico (en cantidad equimolar) que corresponde al monómero. Esto se explica por el hecho de que individualmente el ácido dioico o la diamina no es más que una unidad estructural que no basta por sí sola en polimerizar para dar una poliamida.

30

Así, la copoliamidas cubren especialmente los productos de condensación:

35

- de al menos dos lactamas,
- de al menos dos ácidos alfa,omega-aminocarboxílicos alifáticos,
- de al menos una lactama y al menos un ácido alfa,omega-aminocarboxílico alifático,
- de al menos dos diaminas y al menos dos ácidos dioicos,
- de al menos una lactama con al menos una diamina y al menos un ácido dioico,
- de al menos un ácido alfa,omega-aminocarboxílico alifático con al menos una diamina y al menos un ácido dioico,

40

la(las) diamina(s) y el o los ácidos dioicos pueden ser, independientemente uno del otro, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Según los tipos y la proporción de monómeros, las copoliamidas pueden ser semicristalinas o amorfas. En el caso de copoliamidas amorfas solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el caso de las copoliamidas semicristalinas se observan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior).

45

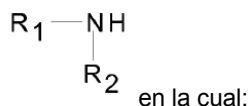
Entre las copoliamidas amorfas que se pueden utilizar en el marco de la invención, se pueden citar, por ejemplo, las copoliamidas que contienen monómeros semiaromáticos.

Entre las copoliamidas, se podrán utilizar igualmente las copoliamidas semicristalinas y particularmente las de tipo PA6/11, PA6/12 y PA6/11/12.

El grado de polimerización puede variar en amplias proporciones, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida.

Ventajosamente, los injertos de poliamida son monofuncionales.

5 Para que el injerto de poliamida tenga una terminación monoamina, es suficiente utilizar un limitador de cadena de fórmula:



- R1 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,
 - R2 es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alqueno lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.
- 10

Para que el injerto de poliamida tenga una terminación monoácido carboxílico, es suficiente utilizar un limitador de cadena de fórmula R'1-COOH, R'1-CO-O-CO-R'2 o un ácido dicarboxílico.

R'1 y R'2 son grupos alquilo lineales o ramificados que contienen hasta 20 átomos de carbono.

15 Ventajosamente, el injerto de poliamida posee un extremo con función amina. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferidos son la laurilamina y la oleilamina.

Ventajosamente, los injertos de poliamida tienen una masa molar comprendida entre 1.000 y 5.000 g/mol y, preferentemente, entre 2.000 y 3.000 g/mol.

20 La policondensación definida anteriormente se efectúa según procedimiento habitualmente conocidos, por ejemplo, a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300°C, en vacío o bajo atmósfera inerte, con agitación de la mezcla de reacción. La longitud media de cadena del injerto se determina por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional de polimerización. Para el cálculo de la longitud media de cadena, se cuenta habitualmente una molécula de limitador de cadena por una cadena del injerto.

25 Bastará que el experto en la materia seleccione los tipos y proporciones de los monómeros, así como elija las masas moleculares de los injertos de poliamida para poder obtener fácilmente los valores deseados de la temperatura de transición vítrea, eventualmente de la temperatura de fusión, así como de la viscosidad del injerto de poliamida.

La reacción de condensación del injerto de poliamida en el tronco de poliolefina que contiene el radical de (X) se efectúa por reacción de una función amina o ácido del injerto de poliamida con el radical de (X). Ventajosamente, se utilizan injertos de poliamida monoamina y se crean uniones amida o imida haciendo reaccionar la función amina con la función del radical de (X).

30 Esta condensación se realiza preferentemente en estado fundido. Para fabricar la composición según la invención, se pueden utilizar técnicas clásicas de mezclado y/o de extrusión. Los componentes de la composición se mezclan así para formar un material compuesto que eventualmente podrá ser granulado a la salida de la hilera. Ventajosamente, los agentes de acoplamiento se añaden durante la formación del material compuesto.

35 Para obtener una composición nanoestructurada, se pueden mezclar así el injerto de poliamida y el tronco en una extrusora, a una temperatura comprendida generalmente entre 200 y 300 °C. El tiempo medio de permanencia del material fundido en la extrusora puede estar comprendido entre 5 segundos y 5 minutos y, preferentemente, entre 20 segundos y 1 minuto. El rendimiento de esta reacción de condensación se evalúa por extracción selectiva de los injertos de poliamida libres, es decir aquellos que no han reaccionado para formar el polímero injertado de poliamida.

40 La preparación de injertos de poliamida en el extremo amina, así como su adición en un tronco de poliolefina que contiene el radical (X) se describe en las patentes US3976720, US3963799, US5342886 y FR2291225.

El polímero injertado de poliamida de la presente invención presenta ventajosamente una organización nanoestructurada. Para obtener este tipo de organización, se utilizará preferentemente, por ejemplo, injertos que presentan una masa molar en número M_n comprendida entre 1.000 y 5.000 g/mol, más preferentemente entre 2.000 y 3.000 g/mol.

45 A la capa que forma el encapsulante se podrán añadir plastificantes con objeto de facilitar su utilización y mejorar la productividad del procedimiento de fabricación de la composición y de las estructuras. Se citarán como ejemplos los aceites minerales parafínicos aromáticos o naftalénicos que permiten mejorar igualmente el poder de adherencia de

la composición según la invención. Como plastificantes se pueden citar igualmente los ftalatos, azelatos, adipatos, el fosfato de tricresilo.

Igualmente se podrán añadir agentes retardadores de llama. Igualmente se podrán añadir compuestos colorantes o blanqueadores (azurantes).

5 De la misma manera, los promotores de adhesión, aunque no necesarios, se pueden añadir ventajosamente con objeto de mejorar el poder de adherencia de la composición cuando éste tiene que ser particularmente elevado. El promotor de adhesión es un ingrediente no polimérico; puede ser orgánico, cristalino, mineral y más preferentemente semimineral semiorgánico. Entre ellos, se pueden citar los titanatos o los silanos orgánicos como, por ejemplo, los monoalquil titanatos, los triclorosilanos y los trialcoxisilanos, los trialcooxisilanos. Ventajosamente se utilizarán los trialcoxisilanos que contienen un grupo epoxi, vinilo y amina, en particular en el caso en que estos promotores de adhesión estén previstos como mezcla patrón con el encapsulante-"backsheet" según la invención. Igualmente, se podrá prever que estos promotores de adhesión estén directamente injertados en la poliolefina de la capa que forma el encapsulante por una técnica bien conocida por el experto en la materia, por ejemplo, la extrusión reactiva.

15 Siendo capaz la radiación UV de provocar un ligero amarilleamiento de la composición utilizada como encapsulante de dichos módulos, se pueden añadir estabilizantes UV y absorbentes UV tales como el benzotriazol, la benzofenona y las demás aminas impedidas, con objeto de asegurar la transparencia del encapsulante durante su periodo de vida útil. Estos compuestos pueden ser, por ejemplo, a base de benzofenona o de benzotriazol. Se pueden añadir en cantidades inferiores a 10% en masa de la masa total de la composición y preferentemente en 0,1 a 5%.

20 Igualmente, se podrán añadir antioxidantes para limitar el amarilleamiento durante la fabricación del encapsulante, tales como compuestos fosforados (fosfonitos y/o fosfitos) y compuestos fenólicos impedidos. Estos antioxidantes se pueden añadir en cantidades inferiores a 10% en masa de la masa total de la composición y preferentemente en 0,1 a 5%.

25 De la misma manera, a la capa encapsulante se pueden añadir agentes retardantes de llama, así como a la capa que forma el "backsheet" (descrita anteriormente). Estos agentes pueden ser halogenados o no halogenados. Entre los agentes halogenados se pueden citar los productos bromados. Como agentes no halogenados se pueden utilizar igualmente los aditivos a base de fósforo tales como el fosfato de amonio, el polifosfato, el fosfinato o de pirofosfato, el cianurato de melanina, el pentaeritritol, las zeolitas, así como las mezclas de estos agentes. La composición puede comprender estos agentes en proporciones que van de 3 a 40% en relación a la masa total de la composición.

30 A la capa encapsulante se pueden añadir igualmente pigmentos como, por ejemplo, compuestos colorantes o blanqueadores en proporciones que van generalmente de 5 a 15% en relación a la masa total de la composición.

"Backsheet":

35 En lo concerniente a la capa principal, incluso única, del "backsheet", se trata de un polímero injertado sensiblemente idéntico del que se presenta en el encapsulante, pero que presenta una diferencia esencial.

En efecto, aquí la temperatura de fluidez del polímero injertado de poliamida se define como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea de los polímeros injertados de poliamida y del tronco de poliolefina. El tronco y los injertos se seleccionan para que la temperatura de fluidez del polímero injertado de poliamida sea superior a 160°C.

40 Por otro lado, preferentemente se utilizará igualmente 15 a 50% en masa de injertos de poliamida y un número de monómeros (X) comprendido entre 1,3 y 10.

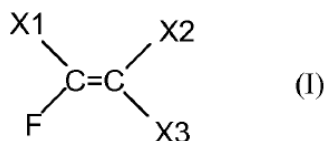
45 Excepto los elementos de definición del polímero injertado del "backsheet" dados anteriormente, las características de este último son absolutamente idénticas a las del propio polímero injertado del encapsulante, de modo que para la descripción del polímero injertado del "backsheet", remitimos aquí a los párrafos del polímero injertado del encapsulante.

Según una posibilidad ofrecida por la invención, el "backsheet" estará constituido por una capa suplementaria, adyacente a la susodicha capa principal formada por el polímero injertado, consistente en un polímero fluorado tal como especialmente un homopolímero de vinilideno difluorado, un copolímero de vinilideno difluorado y al menos otro monómero fluorado, los copolímeros heterogéneos de fluoruro de vinilideno (VF₂/comonómero fluorado).

50 Esta capa adicional estará situada, además, sin contacto con el encapsulante, es decir del lado opuesto al encapsulante, de modo que esta será siempre la capa de polímero injertado del "backsheet" que estará en contacto con la capa que forma el encapsulante.

El polímero fluorado que entra en la composición según la invención se prepara:

1) ya sea por polimerización de uno o varios monómeros de fórmula (I):



en la cual:

- X_1 designa H o F;
- 5 • X_2 y X_3 designan H, F, Cl, un grupo alquilo fluorado de fórmula $C_nF_mH_p$ o un grupo alcoxi fluorado $C_nF_mH_pO^-$ siendo n un entero comprendido entre 1 y 10, m un entero comprendido entre 1 y $(2n+1)$, valiendo p $2n+1-m$.

10 Como ejemplos de monómeros, se pueden citar el hexafluoropropileno (HFP), el tetrafluoroetileno (TFE), el fluoruro de vinilideno (VDF, $CH_2=CF_2$), el clorotrifluoroetileno (CTFE), los éteres vinílicos de perfluoroalquilo tales como $CF_3-O-CF=CF_2$, $CF_3-CF_2-O-CF=CF_2$ o $CF_3-CF_2CF_2-O-CF=CF_2$, el 1-hidropentafluoropropeno, el 2-hidropentafluoropropeno, el diclorodifluoroetileno, el trifluoroetileno (VF_3), el 1,1-diclorofluoroetileno y sus mezclas, las diolefinas que contienen flúor, por ejemplo, las diolefinas tales como el éter perfluorodialílico y el perfluoro-1,3-butadieno.

Como ejemplos de polímeros fluorados, se pueden citar:

- 15 - los homo- o copolímeros del TFE, especialmente el PTFE (politetrafluoroetileno), el ETFE (copolímero de etileno-tetrafluoroetileno), así como los copolímeros TFE/PMVE (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(metil vinil)éter), TFE/PEVE (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(etil vinil)éter), TFE/PPVE (copolímero de tetrafluoroetileno-perfluoro(propil vinil)éter), E/TFE/HFP (terpolímeros de etileno-tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno);
- 20 - los homo- o copolímeros del VDF, especialmente el PVDF y los copolímeros VDF-HFP;
- los homo- o copolímeros del CTFE, especialmente el PCTFE (policlorotrifluoroetileno) y el PE-CTFE (copolímero de etileno-clorotrifluoroetileno).

Preferentemente, el polímero fluorado es un homopolímero o un copolímero de VDF.

25 Ventajosamente, el comonómero fluorado polimerizable con el VDF se selecciona, por ejemplo, entre el fluoruro de vinilo; el trifluoroetileno (VF_3); el clorotrifluoroetileno (CTFE); el 1,2-difluoroetileno; el tetrafluoroetileno (TFE); el hexafluoropropileno (HFP); los perfluoro(alquil vinil) éteres tales como el perfluoro(metil vinil)éter (PMVE); el perfluoro(etil vinil)éter (PEVE); y el fluoro(propil vinil)éter (PPVE); el perfluoro (1,3-dioxol); el perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) PDD), y sus mezclas.

30 De preferencia, el comonómero fluorado se selecciona entre el clorotrifluoroetileno (CTFE), el hexafluoropropileno (HFP), el trifluoroetileno (VF_3) y el tetrafluoroetileno (TFE), y sus mezclas. El comonómero es ventajosamente el HFP puesto que copolimeriza bien con el VDF y permite aportar buenas propiedades termomecánicas. Preferentemente, el copolímero no comprende más que VDF y HFP.

35 Preferentemente, el polímero fluorado es un homopolímero de VDF (PVDF) o un copolímero de VDF como VDF-HFP que contiene al menos 50% en masa de VDF, ventajosamente al menos 75% en masa de VDF y preferentemente al menos 90% en masa de VDF. Se pueden citar, por ejemplo, más particularmente, los homopolímeros o copolímeros de VDF que contienen más de 75% de VDF y los complementos de HFP siguientes: KYNAR® 710, KYNAR® 720, KYNAR® 740, KYNAR FLEX® 2850, KYNAR FLEX® 3120 comercializados por la sociedad ARKEMA.

40 Ventajosamente, el homopolímero o un copolímero de VDF tienen una viscosidad que va desde 100 Pa.s a 3.000 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizalla de 100 s^{-1} con ayuda de un reómetro capilar. En efecto, este tipo de polímero se adapta bien para la extrusión. Preferentemente, el polímero tiene una viscosidad que va desde 500 Pa.s a 2.900 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizalla de 100 s^{-1} con ayuda de un reómetro capilar.

2) ya sea por polimerización de uno o varios monómeros de fórmula (I) con uno o varios monómeros de alquil vinil éter de fórmula (II):

45 Fórmula (II): monómero de alquil vinil éter: $CH_2=CH(OR)$ en donde el grupo R es un grupo alquilo alifático o cicloalifático o un grupo de tipo $-R'OH$ en donde R' es un grupo alquilo alifático.

Entre los polímeros fluorados que corresponden a esta descripción, se pueden citar los copolímeros de clorotrifluoroetileno con uno o varios monómeros alquil vinil éter comercializados por Asahi Glass bajo el nombre de Lumiflon®.

5 Este tipo de polímero fluorado se puede reticular por vía de la reacción del hidróxido del monómero alquil vinil éter con un agente de reticulación. Como ejemplo de agente de reticulación, se pueden citar los silanos, los titanatos, los isocianatos. Para promover la reacción entre agente de reticulación y grupo hidróxido del grupo alquil vinil éter, se puede añadir un catalizador a la formulación. Por ejemplo, para acelerar la reacción entre los grupos hidróxidos del polímero fluorado y un agente de reticulación isocianato, se pueden utilizar catalizadores a base de estaño, como el dibutil estaño.

10 En el caso en que el polímero fluorado comprenda al menos un pigmento, se presenta una "carga" ya sea en forma de un polímero adicional que puede ser un homopolímero o un copolímero de metacrilato de metilo (MMA), ya sea en forma de partículas inorgánicas.

15 Si se trata del polímero de MMA, se utilizan ventajosamente los homopolímeros de metacrilato de metilo (MMA) y los copolímeros que contienen al menos 50% en masa de MMA y al menos otro monómero copolimerizable con el MMA.

Como ejemplo de comonómero polimerizable con el MMA, se pueden citar, por ejemplo, los (meta)acrilatos de alquilo, el acrilonitrilo, el butadieno, el estireno, el isopreno. Ejemplos de (meta)acrilatos de alquilo se describen en KIRK-OTHEMER, Encyclopedia of chemical technology, 4ª edición (1991) en Vol.1 páginas 292-293 y en Vol. 16 páginas 475-478.

20 Ventajosamente, el polímero (homopolímero o copolímero) de MMA comprende en masa de 0 a 20% y, preferentemente, 5 a 15% de un (meta)acrilato de alquilo de C₁-C₈, que es preferentemente el acrilato de metilo y/o el acrilato de etilo. El polímero (homopolímero o copolímero) de MMA puede estar funcionalizado, es decir que contiene, por ejemplo, funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido. Estas funciones se pueden introducir por injerto o por copolimerización. Ventajosamente, la funcionalidad es en particular la función ácido aportada por el comonómero ácido acrílico. También se puede utilizar un monómero con dos funciones ácido acrílico vecinas, que se pueden deshidratar para formar un anhídrido. La proporción de la funcionalidad puede ser de 0 a 15% en masa del polímero de MMA, por ejemplo, de 0 a 10% en masa.

30 El polímero de MMA puede contener ventajosamente al menos un aditivo modificador de impacto. Existen calidades comerciales de polímero de MMA denominados resistentes a impactos, que contienen un aditivo acrílico modificador de impacto en forma de partículas multicapas. Entonces, el aditivo modificador de impacto está presente en el polímero de MMA tal como se ha comercializado (es decir introducido en la resina de MMA en el transcurso del procedimiento de fabricación), pero también se puede añadir durante la fabricación de la película. La proporción del aditivo modificador de impacto varía de 0 a 30 partes por 70 a 100 partes de polímero de MMA, siendo el total 100 partes.

35 Los aditivos modificadores de impacto de tipo partículas multicapas, denominados también corrientemente de corazón-piel (núcleo-corteza) comprenden al menos una capa elastomérica o (blanda), es decir una capa formada por un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior a -5°C y al menos una capa rígida (o dura), es decir formada por un polímero que tiene un T_g superior a 25°C. El tamaño de las partículas es generalmente inferior a μm y está comprendida ventajosamente entre 50 y 300 nm. Se encontrarán ejemplos de aditivos modificadores de impacto en forma de partículas multicapas de tipo corazón-corteza en los documentos siguientes: EP 1061100 A1, US 2004/0030046 A1, FR-A-2446296 o US 2005/0124761 A1. Se prefieren partículas de tipo corazón-corteza que tengan al menos 80% en masa de fase elastomérica blanda.

El MVI (melt volumen index o índice de fluidez en volumen en estado fundido) del polímero de MMA puede estar comprendido entre 2 y 15 cm³/10 min, medido a 230°C bajo una carga de 3,8 kg.

45 El contenido de polímero de MMA en la composición del polímero fluorado está comprendido entre 1 y 55% en masa, ventajosamente entre 5 y 50% en masa, preferentemente entre 10 y 45% en masa y de modo aún más preferido, entre 20 y 40% en masa.

50 Si se trata de partículas inorgánicas, se puede utilizar un óxido metálico como, por ejemplo, el dióxido de titanio (TiO₂), la sílice, el cuarzo, la alúmina, un carbonato como, por ejemplo, el carbonato de calcio, el talco, la mica, la dolomita (CaCO₃·MgCO₃), la montmorillonita (aluminosilicato), BaSO₄, ZrSiO₄, Fe₃O₄ y sus mezclas.

La carga mineral tiene una función de opacificante en el intervalo del UV/visible. La acción protectora de la carga es complementaria a la del absorbente UV. Desde este punto de vista, es muy particularmente preferida una carga de TiO₂.

55 La carga mineral por ejemplo de tipo TiO₂ juega el papel de filtro solar para conseguir una película opaca, principalmente por difusión/reflexión de los rayos UV, pero igualmente de la luz visible.

La carga mineral puede tener otra función. Por ejemplo, puede tener una función ignífuga, como, por ejemplo, el óxido de antimonio (Sb_2O_3 , Sb_2O_5), $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la huntita ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), la hidromagnesita ($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Se puede tratar también de una carga conductora de electricidad (por ejemplo, negro de carbono o bien nanotubos de carbono).

- 5 La carga tiene un tamaño expresado en diámetro medio generalmente comprendido entre 0,05 μm y 1 mm, ventajosamente entre 0,1 μm y 700 μm , preferentemente entre 0,2 μm y 500 μm . El contenido de carga mineral en la composición B está comprendida entre 0,1 y 30% en masa, ventajosamente entre 5 y 28% en masa, preferentemente entre 10 y 27% en masa y, de modo aún más preferente, entre 15 y 25% en masa.

- 10 El “backsheet”, es decir su primera capa o capa principal y su eventual capa secundaria, podrá comprender ventajosamente pigmentos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxidos de cinc o sulfuros de cinc. Estos pigmentos pueden permitir la obtención de mejores propiedades relativas a la reflexión de la luz y una mejor opacidad, lo que permite mejorar la cantidad de electricidad que puede ser producida por el módulo fotovoltaico.

Todos estos aditivos se pueden añadir directamente a las capas del “backsheet” o se pueden añadir en forma de una mezcla patrón.

- 15 Se pueden añadir igualmente cargas, en particular minerales, para mejorar la resistencia termomecánica de la composición. De manera no limitativa, se darán como ejemplos la sílice, la alúmina o los carbonatos de calcio o los nanotubos de carbono o también las fibras de vidrio. Se podrán utilizar las arcillas modificadas o no modificadas que se mezclan a escala nanométrica; esto permite obtener una composición más transparente.

- 20 Reticulación/preparación del encapsulante y del “backsheet” y producción de una película encapsulante-“backsheet” según la invención (destinada a formar todo o una parte de un módulo fotovoltaico):

- 25 En lo que concierne al encapsulante, aunque no sea obligatoria una reticulación, esta es posible para mejorar más las propiedades termomecánicas del encapsulante, particularmente cuando la temperatura resulta muy elevada. Por consiguiente, no se sale del marco de la invención si se añaden agentes reticulantes. Como ejemplos, se pueden citar los isocianatos o los peróxidos orgánicos. Esta reticulación se puede realizar igualmente por técnicas de irradiación conocidas. Esta reticulación se puede efectuar por uno de los numerosos métodos conocidos por el experto de la materia, especialmente por utilización de iniciadores activados térmicamente, por ejemplo, peróxidos y azocompuestos, fotoiniciadores tales como la benzofenona, por técnicas de irradiación que comprenden rayos luminosos, rayos UV, haces de electrones y de rayos X, mediante silanos que portan funciones reactivas como un amino silano, un epoxi silano, un vinil silano tal como, por ejemplo, el tri-etoxi o tri-metoxi vinil silano, y la reticulación por vía húmeda. El manual titulado “Handbook of polymer foams and technology” supra, en las páginas 198 a 204, proporciona enseñanzas complementarias a las que puede recurrir el experto en la materia.

- 35 La estructura multicapas según la invención se puede obtener por técnicas clásicas de realización de películas, láminas o placas. Como ejemplos, se pueden citar las técnicas de película soplada por extrusión (también denominada “Blown film”), laminación por extrusión, revestimiento por extrusión, extrusión de película plana (también denominada “cast film” (película moldeada) o también la extrusión de láminas. Todas estas técnicas son conocidas por el experto en la materia el cual sabrá adaptar las condiciones de utilización de las diferentes técnicas (temperatura de las extrusoras, uniones, hileras y bloques de alimentación, velocidad de rotación de los tornillos, temperaturas de refrigeración de los cilindros de refrigeración, etc.) para formar la estructura según la invención, que tenga la forma y espesores deseados. No se saldrá de la invención si la estructura final se obtiene por técnicas de presión, de laminación con adhesivos por vía de disolventes o acuosa, o si la estructura final se somete a una etapa de recocido suplementario.

- 40 En el caso específico de la estructura multicapas según la invención que comprende, además, una capa de polímero fluorado (asociada a la capa Apolhya que forma el “backsheet”), obteniéndose esta última por coextrusión, se puede utilizar un adhesivo polímero de coextrusión (denominado también capa de unión) para asegurar la buena cohesión entre la capa fluorada y la capa Apolhya. Como ejemplos, estos adhesivos se seleccionarán con objeto de desarrollar la adhesión sobre la capa fluorada, como los polímeros fluorados que comprenden un monómero suplementario de tipo anhídrido maleico (MAH) (obtención por injerto mediante extrusión reactiva), los polímeros acrílicos funcionalizados (ácido o anhídrido) o no, los poliuretanos termoplásticos (TPU) etc... No se apartaría uno de la invención si se utilizaran varias capas sucesivas de adhesivos. Así, preferentemente, la estructura comprenderá dos capas sucesivas de adhesivos entre la capa fluorada y la capa Apolhya, pudiendo consistir los adhesivos utilizados en:

- un primer adhesivo seleccionado entre los PVDF injertados con MAH, los acrílicos (PMMA,...) o una mezcla de polímero acrílico/PVDF,
- un segundo adhesivo que consiste en un copolímero o terpolímero etileno-epoxi (Lotader metacrilato de glicidilo (GMA)).

Por último, en el caso específico de la estructura multicapas que comprende una capa adicional de polímero fluorado, no se saldría de la invención si la capa fluorada se hubiera depositado por revestimiento por vía acuosa o de disolvente (el experto en la materia podrá consultar más detalles en el documento WO 2010144520).

- 5 En lo concerniente a los aspectos de la invención relativos a la utilización de la composición termoplástica en un módulo fotovoltaico, el experto en la materia podrá consultar, por ejemplo, el Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, 2003. En efecto, la composición de la invención se podrá utilizar como encapsulante o encapsulante-“backsheet” en un módulo fotovoltaico, cuya estructura se ha descrito en relación a las figuras anexas.

Materiales empleados para formar las formulaciones ensayadas:

Apolhya Solar® LC3UV:

- 10 La familia Apolhya Solar® es una familia de polímeros comercializada por ARKEMA que combinan las propiedades de las poliamidas con las de las poliolefinas, gracias a la obtención de morfologías co-continuas a escala nanométrica. En el marco de los ensayos, se ha considerado aquí el Apolhya Solar® LC3UV que es uno de los grados de la familia Apolhya Solar® que se caracteriza por un MFI índice de fluidez de 10 gramos/10 minutos a 230°C bajo 2,16 kg, comercializado por la firma solicitante. Este producto presenta un módulo elástico de 65 MPa a 15 la temperatura ambiente y un punto de fusión de 130°C.

- Apolhya® LP92:** La familia Apolhya® es una familia de polímeros comercializada por ARKEMA que combinan las propiedades de las poliamidas con las de las poliolefinas, gracias a la obtención de morfologías co-continuas a escala nanométrica. En el marco de los ensayos, se ha considerado aquí el Apolhya® LP92 que es uno de los 20 grados de la familia Apolhya® adaptado para su utilización como “backsheet”. Este grado se caracteriza por un MFI (índice de fluidez) de 0,5 gramos/10 minutos a 230°C bajo 2,16 kg (AE) y una temperatura de fusión de 220°C.

Akasol® PVL 1000V: “backsheet” fluorado comercializado por Krempel. Esta película está constituida por una capa corazón de PET y por dos capas externas de PVDF. Para promover la adhesión entre el “backsheet” y el encapsulante, la cara de Akasol® destinada a estar en contacto con el encapsulante se ha sometido a un tratamiento de superficie por efecto corona.

- 25 Obtención de las formulaciones y películas ensayadas:

- Se realizaron películas monocapa de 400 µm y bicapas de 800 µm por extrusión de película plana (colada) en una línea de extrusión de marca Dr COLLIN. Esta línea de extrusión se compone de tres extrusoras equipadas con un perfil de tornillo estándar de poliolefina, un bloque de coextrusión (feedblock) variable y una hilera porta cubiertas de 250 mm de troquel colgante (“coat hanger die”). El bloque de coextrusión permite la producción de una película de 30 dos capas (capa 1 / capa 2) con una distribución de espesores variables.

En el caso de la película monocapa de 400 µm del Apolhya Solar® LC3UV, se fijaron los parámetros procesados siguientes:

- T° extrusión: 150°C (grados Celsius),
- T° (temperatura) de la caja de coextrusión e hilera: 160°C,
- 35 - la velocidad de línea es de 2,6 m/min (metros por minuto),

En el caso de la película monocapa de 400 µm del Apolhya® LP92, se fijaron los parámetros procesados siguientes:

- T° extrusión: 220-240°C,
- T° de la caja de coextrusión e hilera: 240°C,
- la velocidad de línea es de 2,6 m/min.

- 40 En el caso de la película bicapa de 800 µm de LC3UV/LP92, se fijaron los parámetros del procedimiento de obtención/fabricación siguientes:

- T° extrusión de la capa de Apolhya Solar® LC3UV: 150°C,
- T° extrusión de la capa Apolhya® LP92: 200-220°C,
- T° de la caja de coextrusión e hilera: 220°C,
- 45 - la velocidad de línea es de 2,6 m/min.

Ensayos realizados en las películas:

Ensambladura de minimódulos de ensayo

5 Los minimódulos de ensayo se ensamblaron con ayuda de un laminador de laboratorio de la sociedad Penergy. Se realizaron dos tipos de ensayos de minimódulos. El primer tipo consiste en apilar sucesivamente sobre una capa de vidrio de 3 mm una capa de LC3UV de 400 µm, un trozo de capa activa de silicio cristalino y los conectores metálicos, una segunda capa de LC3UV y, por último, una capa de “backsheet” de LP92. El segundo tipo consiste en apilar sucesivamente sobre una capa de vidrio de 3 mm una capa de LC3UV de 400 µm, un trozo de capa activa de silicio cristalino y los conectores metálicos y, por último, la capa de “backsheet” encapsulante LC3UV/LP92.

Para los dos tipos de estructura el ciclo de laminación aplicado es el siguiente:

- 1ª etapa: desgasificación a 150°C durante 300 segundos
- 2ª etapa: compresión a 150°C durante 160 segundos

10 La calidad del módulo se evalúa a través del número de defectos visibles a simple vista tales como pliegues, burbujas, vesículas, rupturas de conectores...

15 Se advierte que la película según la invención se define al menos por la asociación de una capa de encapsulante y una capa de “backsheet”, tales como se definieron anteriormente. El interés de la invención, definido como película bi-capas con un componente único en cada una de dichas capas, se demuestra a la vista de la asociación de composiciones que forman por una parte el encapsulante y, por otra parte, el “backsheet”, pero bien entendido que las cualidades intrínsecas de esta película según la invención se podrán mejorar sustancialmente, especialmente por la adición de una capa de PVDF a la capa que forma el “backsheet” y/o por la adición de aditivos con funcionalidad específica.

20 De igual modo, los ejemplos de películas según la invención presentan todos los mismos espesores en lo relativo a la capa de corteza y a la del corazón, pero bien entendido que el experto en la materia las podrá variar en función de la aplicación del módulo fotovoltaico y de las prestaciones de este último en cuanto a las propiedades intrínsecas del encapsulante y del “backsheet”, a pesar de la sinergia realizada entre los elementos que forman, por una parte el encapsulante y, por otra parte, el “backsheet”.

La presente invención se ilustra con más detalles con los ejemplos no limitativos siguientes.

25 Ejemplo 1: mini módulo de ensayo obtenido por ensambladura en un laminador de un apilamiento de una capa de vidrio, una capa de LC3UV, una capa de células activas de silicio cristalino y una capa de película bicapa de LC3UV/LP92.

30 Ejemplo comparativo 1: mini módulo de ensayo obtenido por ensambladura en un laminador de un apilamiento de una capa de vidrio, una capa de LC3UV, una capa de células activas de silicio cristalino, una película monocapa de LC3UV y un “backsheet” Akasol® PVL 1000V.

Resultados de los ensayos realizados:

	Presencias de zonas de sub- espesor del encapsulante	Presencias de zonas de vidrio o de silicio No recubiertos por el encapsulante
Ejemplo 1	0/10	0/10
Ejemplo comparativo 1	9/10	7/10

REIVINDICACIONES

1. Película termoplástica bi-capas de un módulo fotovoltaico, que comprende dos capas de las cuales una capa forma el encapsulante (22) y la otra capa forma el "backsheet" (26), presentando el conjunto encapsulante-backsheet (22, 26) un espesor superior a 100 μm (micra), caracterizado porque:
- 5 a) el encapsulante (22) se compone de una capa que comprende:
- de 0% a 100% de una o varias poliolefinas que contienen un polietileno seleccionado entre un copolímero de etileno-alfaolefina cuya densidad está comprendida entre 0,865 y 0,91 (norma ASTM D 1505) o un copolímero de etileno-(meta)acrilatos de alquilo-anhídrido;
 - 10 - de 0% a 100% de un polímero injertado de poliamida que comprende un tronco de poliolefina, que representa de 50% a 95% en masa del polímero injertado de poliamida, que contiene un radical de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa de 5% a 50% en masa de dicho polímero injertado de poliamida, en el cual:
 - 15 - el injerto de poliamida está unido al tronco de poliolefina por el radical del monómero insaturado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo amina y/o al menos un extremo ácido carboxílico,
 - el radical del monómero insaturado (X) se fija al tronco por injerto o copolimerización.
 - el tronco de poliolefina y el injerto de poliamida se seleccionan para que dicho polímero injertado de poliamida presente una temperatura de fluidez superior o igual a 75°C e inferior o igual a 160°C, definiéndose esta temperatura de fluidez como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y del tronco de poliolefina;
 - 20 b) el "backsheet" (26) comprende una capa formada por un polímero injertado de poliamida que comprende un tronco de poliolefina, que representa de 50% a 95% en masa del polímero injertado de poliamida, que contiene un radical de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa de 5% a 50% en masa de dicho polímero injertado de poliamida, en el cual:
 - 25 - el injerto de poliamida está unido al tronco de poliolefina por el radical del monómero insaturado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo amina y/o al menos un extremo ácido carboxílico,
 - el radical del monómero insaturado (X) se fija al tronco por injerto o copolimerización,
 - 30 - el tronco de poliolefina y el injerto de poliamida se seleccionan para que dicho polímero injertado de poliamida presente una temperatura de fluidez superior a 160°C, definiéndose esta temperatura de fluidez como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y del tronco de poliolefina.
2. Película según la reivindicación 1, **caracterizada porque** los susodichos polímeros injertados del encapsulante (22) y del "backsheet" (26) están nanoestructurados.
- 35 3. Película según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la masa molar en número de los susodichos injertos de poliamida de los susodichos polímeros injertados del encapsulante (22) y del "backsheet" (26) está comprendida en el intervalo que va de 1000 a 5000 g/mol, comprendidos preferentemente en el intervalo que va de 2000 a 3000 g.mol⁻¹.
- 40 4. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** para los susodichos polímeros injertados del encapsulante (22) y del backsheet (26), el número de monómeros (X) fijados sobre el tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 10.
5. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el al menos un injerto de poliamida del polímero injertado del encapsulante (22) comprende al menos una copoliamida.
- 45 6. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el tronco de poliolefina del polímero injertado del encapsulante (22) no tiene temperatura de fusión o tiene una temperatura de fusión inferior a 110°C.
7. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el homopolímero de etileno de la poliolefina del encapsulante (22) es un polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), ventajosamente un PEBDL obtenido por catálisis con metaloceno.

8. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** el “backsheet” (26) comprende, además, una capa formada por un polímero fluorado constituido por un homopolímero de vinilideno difluorado o un copolímero de vinilideno difluorado y al menos otro monómero fluorado.
- 5 9. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa que forma el “backsheet” (26) comprende cargas seleccionadas entre, por ejemplo, sílice, alúmina, carbonatos de calcio, nanotubos de carbono, fibras de vidrio o también arcillas modificadas o no modificadas que se mezclan a escala nanométrica.
- 10 10. Película según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** la capa que forma el encapsulante comprende promotores de adhesión que consisten en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalino o amorfo y más preferentemente, semi-mineral semi-orgánico.
11. Película según la reivindicación 8, **caracterizada porque** el “backsheet” (26) se compone únicamente de dos capas y el encapsulante (22) de una capa única.
12. Utilización de la película según una de las reivindicaciones precedentes en un módulo fotovoltaico.
- 15 13. Módulo fotovoltaico (20) que presenta al menos una capa que forma el encapsulante (22) que comprende una pila fotovoltaica (10) apta para generar energía eléctrica y una capa que forma el “backsheet” (26), constituyendo estas dos capas la película (22, 26) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

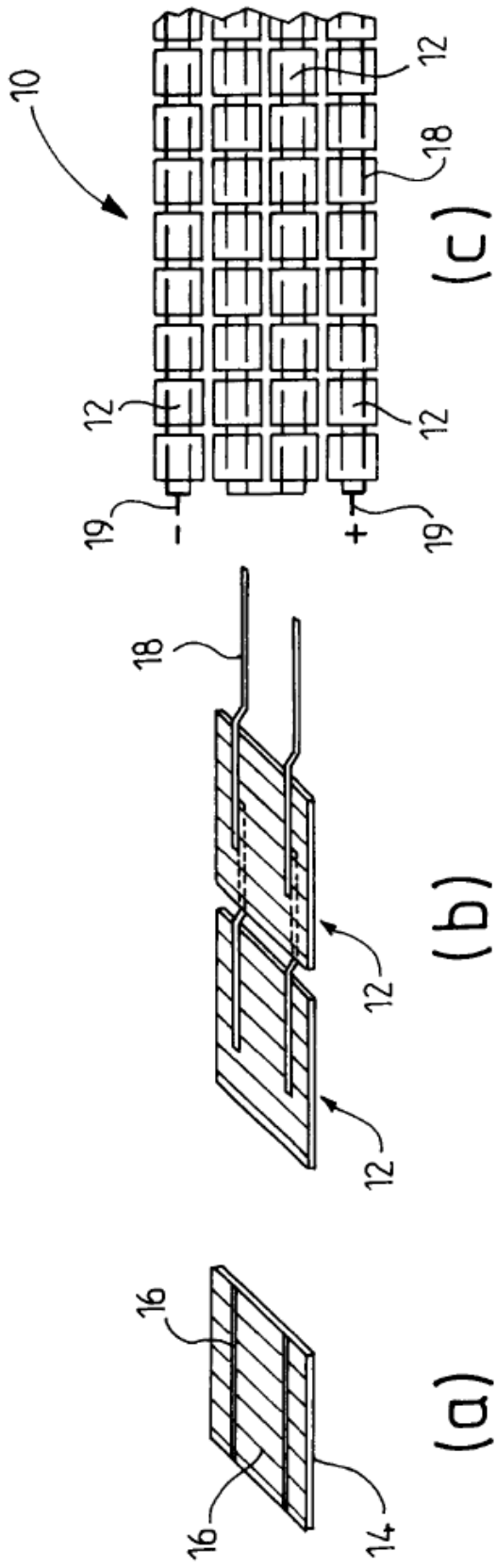


FIG.1

